

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-181280

(43)公開日 平成5年(1993)7月23日

(51)Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 F 7/075	5 1 1			
C 0 8 G 77/60	NUM	8319-4 J		
G 0 3 F 7/039	5 0 1			
H 0 1 L 21/027				
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R
			審査請求 有	発明の数 1(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-83079
 (62)分割の表示 特願昭60-211060の分割
 (22)出願日 昭和60年(1985)9月26日

(71)出願人 000003078
 株式会社東芝
 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
 (72)発明者 堀口 留美子
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 株式会
 社東芝総合研究所内
 (72)発明者 早瀬 修二
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 株式会
 社東芝総合研究所内
 (72)発明者 大西 廉伸
 神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 株式会
 社東芝総合研究所内
 (74)代理人 弁理士 則近 憲佑

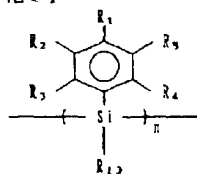
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 レジスト

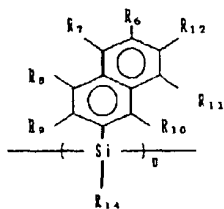
(57)【要約】

【構成】 下記一般式〔1〕及び〔2〕のいずれかで表されるポリシランによりレジストを調製する。

【化1】



〔1〕



〔2〕

基, アルコキシ基または芳香族基の中より選ばれ、かつ R₁ ~ R₅ の少なくとも1つ、及び R₆ ~ R₁₂ の少なくとも1つは水酸基である。)

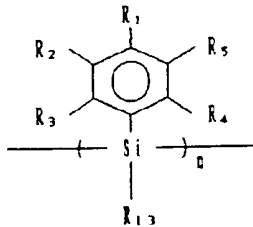
【効果】 感光性を有するとともにドライエッチング耐性に優れ、かつアルカリ現像による微細で高精度なパターン形成が可能なレジストを実現することができる。

(式中 R₁ ~ R₁₁ は水酸基、水素、ビニル基、アルキル

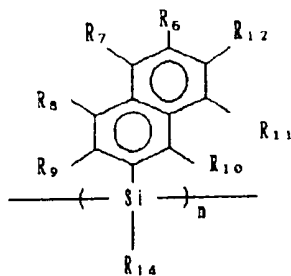
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔1〕及び〔2〕のいずれかで表されるポリシランからなることを特徴とするレジスト。

【化1】



【1】 10



【2】 20

(式中、R₁～R₁₄は水酸基、水素、ビニル基、アルキル基、アルコキシ基または芳香族基の中より選ばれ、かつR₁～R₅の少なくとも1つ、及びR₆～R₁₂の少なくとも1つは水酸基である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、多層レジストシステム 30 に好適に用いることができるレジストに関する。

【0002】

【従来の技術】半導体集積回路を始めとする各種の微細加工が必要な電子部品の分野では、これまでレジストを用いたパターンの形成が広く行なわれている。このようなパターン形成方法としては、従来、例えばウェハ上に一層のレジスト膜を形成するだけの所謂単層レジスト法が一般的であった。而るに半導体集積回路の製造においては、年々加工最小寸法が縮小されるに至り、この単層レジスト法について各種の問題点が指摘されるようになった。

【0003】すなわち半導体集積回路では、横方向の寸法の縮小に比べてその縦方向の寸法はあまり縮小されないため、レジストパターンの幅に対する高さの比は大きくとらざるを得なかった。このため、複雑な段差構造を有するウェハ上でレジストパターンの寸法変化を抑えていくことは、パターンの微細化が進むに伴ってより困難となってきた。

【0004】更に、各種の露光方法においても、最小寸法の縮小化に伴って別の問題が生じてきている。例え 50

ば、光による露光では半導体基板上の段差に基づく反射光の干渉作用が寸法精度に大きな影響を与える。一方、電子ビーム露光においては電子の後方散乱によって生じる近接効果により、微細なレジストパターンの高さと幅の比を大きくすることができない問題があった。

【0005】上述した問題点を解決する方法として、多層レジストシステムが開発されている。かかる多層レジストシステムについては、ソリッドステート・テクノロジー、74(1981)[Solid State Technology 74(1981)]に概説が記載されているが、この他にも前記システムに関する多くの研究が発表されている。現在、一般的に多く試みられている方法は、3層構造のレジストシステムであり、半導体基板の段差の平坦化及び基板からの反射防止の役割を有する最下層と、該最下層をエッチングするためのマスクとして機能する中間層と、感光層としての最上層とからなっている。

【0006】しかしながら、上記3層レジストシステムは単層レジスト法に比べて微細なパターンニングを行なうことができる利点を有するものの、反面パターン形成までの工程数が増加するという問題があった。即ち、deep UVなどの放射線に対する感光性と酸素プラズマによるリアクティブイオンエッチングに対する耐性(耐酸素RIE性)を共に満足させるようなレジストがないため、これらの機能を各々別々の層で持たせており、その結果工程数が増加するという問題点があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上述したように従来の多層レジストシステムでは、感光性と耐酸素RIE性とを共に満足するレジストがないため、これらの機能を有する層を別々に形成する必要がある、ひいてはパターン形成までの工程数が増加するという問題があった。

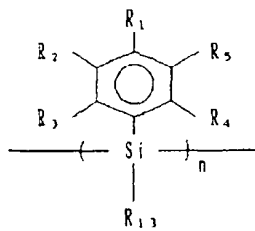
【0008】本発明はこのような問題を解決して、感光性を有するとともにドライエッチング耐性に優れ、かつアルカリ現像による微細で高精度なパターン形成が可能なレジストを提供することを目的としている。

【0009】

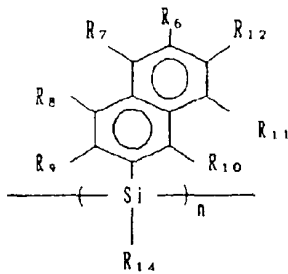
【課題を解決するための手段及び作用】上記目的を達成するためになされた本発明は、下記一般式〔1〕及び〔2〕のいずれかで表されるポリシランからなるレジストである。すなわち本発明のレジストは、フェノール性水酸基を有するアリール基が側鎖に導入されているポリシランからなることを特徴としている。

【0010】

【化2】



[1]



[2]

(式中、 $R_1 \sim R_{14}$ は水酸基、水素、ビニル基、アルキル基、アルコキシ基または芳香族基の中より選ばれ、かつ $R_1 \sim R_5$ の少なくとも1つ、及び $R_6 \sim R_{12}$ の少なくとも1つは水酸基である。)本発明のレジストは、上記のポリシランが光、電子線、X線等のエネルギー線照射により分解することに基づき、エネルギー線照射部分が現像液により選択的に溶解除去されるポジ型のレジストとして機能する。

【0011】本発明において、上記ポリシランの分子量は500～500000、特に1000～30000の範囲が溶解度及び感度の点から好ましい。このようなポリシランは、シリルエーテルで保護したフェノール性の水酸基を有するジクロロシランをキシレン中金属ナトリウムと反応させて容易に得ることができ、例えば、次のような方法により合成する。m-フェノールジクロロシランの水酸基をトリメチルシリル基で保護し、トルエンまたはキシレン中で金属ナトリウムと反応させたのち、保護基をメタノール中で可溶媒分解し、フェノール性水酸基を有するフェニル基が側鎖に導入されたポリシランを得る。なお本発明では、このようなポリシランが単独又は混合物の形で用いられる。

【0012】次に、本発明のレジストを用いたパターン形成方法について説明する。

【0013】まず、基板上に平坦化剤を塗布した後、通常50～250℃好ましくは80～220℃で0.5～120分好ましくは1～90分乾燥させ、所望の厚さの平坦化層を形成する。ここに用いる基板としては、例えばシリコンウェハ、表面に各種の絶縁膜や電極、配線等が形成され段差を有するシリコンウェハ、ブランクマスク等を挙げることができる。前記平坦化剤は、半導体集積回路等の製造において支障を生じない程度の純度を有するものであればいかなるものでもよい。かかる平坦化剤としては、例えば置換ナフトキノンジアジドとノボラック樹脂からな

るポジ型レジスト、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルフェノール、ノボラック樹脂、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル及びポリビニルブチラール等を挙げることができる。これらの樹脂は、単独又は混合物の形で用いられる。

【0014】次いで前記平坦化層上に、本発明のレジストを有機溶媒に溶解してなるレジスト溶液を塗布した後、50～200℃好ましくは80～120℃で0.5～120分好ましくは1～60分乾燥させ、所望の厚さのレジスト膜を形成する。このとき用いられる有機溶媒としては、例えばトルエン、キシレン、o-ジクロロベンゼン、クロロホルム、エタノール、i-プロピルアルコール、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。これらの有機溶媒は、単独で使用しても混合物の形で使用してもよい。前記塗布手段としては、例えばスピナーを用いた回転塗布法、浸漬法、噴霧法、印刷法等を採用することができる。なおレジスト膜の厚さは、塗布手段、レジスト溶液中のポリシラン濃度、粘度等により任意に調整することが可能である。

【0015】次いで、平坦化層上のレジスト膜の所望部分を露光することにより、露光部が未露光部に比べてアルカリ水溶液等の現像液に対する溶解性が高くなる。この露光は常法に従い、可視・赤外・紫外光線又は電子線等のエネルギー線を照射することにより行なわれ、露光時の最適露光量は、レジスト膜を構成する成分の種類にもよるが、通常1mJ/cm²～10J/cm²の範囲が好ましい。また露光にあたっては、密着露光、投影露光のいずれの方式も採用できる。この後、アルカリ水溶液、有機溶剤等の現像液で露光されたレジスト膜を現像処理することにより、レジスト膜の露光部分が溶解除去されて所望のパターンが形成される。なおこのような現像処理の前には、例えばホットプレート上で50～120℃、0.5～15分程度の熱処理を施してもよく、一方現像処理の後には、通常50～120℃、0.5～120分程度の熱処理が施される。また現像処理の際に用いられる上記のアルカリ水溶液としては、具体的にはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の有機アルカリ水溶液や水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ水溶液が挙げられ、有機溶剤としては、アセトン等が例示される。ここで前述したようなアルカリ水溶液は、15重量%以下の濃度で用いることが好ましく、現像の方法は浸漬法、スプレー法等特に限定されない。

【0016】次に、形成されたパターンをマスクとして露出する平坦化層を酸素ガスプラズマ又は適当な溶剤を用いてエッチングする。このとき、より好ましいのは酸素ガスプラズマを用いた酸素リアクティブイオンエッチ

ング法(酸素RIE法)であり、この場合は通常 1×10^{-2} Torr、 $0.01 \sim 10 \text{ W/cm}^2$ で1~120分間処理する。この際、本発明のレジストを用いて形成されたパターンは酸素RIEに曝されることによって、表面層に二酸化ケイ素(SiO_2)又はそれに類似した膜が形成され、露出した平坦化層の10~100倍の耐酸素RIE性を有するようになる。このため、パターンから露出した平坦化層部分が酸素RIE法により選択的に除去され、最適なパターンプロファイルが得られる。

【0017】こうして得られたパターンをマスクとして、最後に基板のエッチングを行なう。このエッチング手段としては、ウェットエッチング法やドライエッチング法が採用されるが、 $3 \mu\text{m}$ 以下の微細なパターンを形成する場合にはドライエッチング法が好ましい。ウェットエッチング剤としては、シリコン酸化膜をエッチング対象とする場合にはフッ酸水溶液、フッ化アンモニウム水溶液等が、アルミニウムをエッチング対象とする場合には、リン酸水溶液、酢酸水溶液、硝酸水溶液等が、クロム系膜をエッチング対象とする場合には硝酸セリウムアンモニウム水溶液等が夫々用いられる。ドライエッチング用ガスとしては、 CF_4 、 C_2F_6 、 CCl_4 、 BCl_3 、 Cl_2 、 HCl 、 H_2 等を挙げることができる。必要に応じてこれらのガスは組合わせて使用される。エッチングの条件としては、微細パターンが形成される物質の種類と用いられたレジストとの組合わせに基づいて、反応槽内のウェットエッチング剤の濃度、ドライエッチング用ガスの濃度、反応温度、反応時間等を決定するが、特にその方法等に制限されない。

【0018】上述したエッチング後には、前記基板上に残存する平坦化層及び本発明のレジストを用いて形成されたパターンを例えばナガセ化成社製商品名：J-100等の剥離剤、酸素ガスプラズマ等によって除去する。【0019】以上の工程以外に、その目的に応じて更に工程を付加することも何等差支えない。例えば、本発明のレジストからなるレジスト膜と平坦化層又は平坦化層*

※と基板との密着性を向上させる目的から各液の塗布前に行なう前処理工程、レジスト膜の現像後に現像液を除去する目的で行なうリンス工程、ドライエッチングの前に行なう紫外線の再照射工程等を挙げることができる。なお、以上は本発明のレジストを多層レジストシステムに用いる場合について示したが、本発明のレジストは従来の単層レジストとして用いることも可能である。

【0020】さらに本発明のレジストにおいては、必要に応じて、貯蔵安定性を高めるための熱重合防止剤、基板からのハレーションを防止するためのハレーション防止剤、基板との密着性を向上させるための密着性向上剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、増感剤などの添加剤や上記ポリシラン以外のアルカリ可溶性樹脂が配合されてもよい。

【0021】

【実施例】

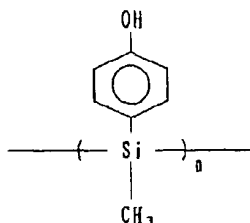
実施例1

シリコンウェハ上に、ノボラック樹脂の酢酸セロソルブ溶液をスピナーで塗布し、 220°C で1時間乾燥させて厚さ $2.0 \mu\text{m}$ の平坦化層を形成した。次いで下記構造式[3]で表されるポリシラン20重量部をシクロヘキサノン450重量部に溶解させてレジスト溶液を調製し、これを前記平坦化層上にスピナーで塗布し、 90°C で2時間乾燥させて厚さ $0.4 \mu\text{m}$ のレジスト膜を形成した。

【0022】次に、前記レジスト膜の所定の領域を 313 nm の単色光で露光した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの $0.5 \text{ wt}\%$ 水溶液を用いて45秒間現像し、 200°C で30分間乾燥することにより所望のパターンが形成された。この後このパターンをマスクとして、露出した平坦化層のエッチングを酸素ガスプラズマ($2.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ 、 0.06 W/cm^2)を用いて30分間行なった結果、線幅 $0.6 \mu\text{m}$ と高精度なパターンが形成された。

【0023】

【化3】



[3]

実施例2

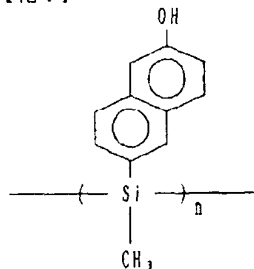
シリコンウェハ上に実施例1と同様にして平坦化層を形成した後、下記構造式[4]で表されるポリシランを用いた以外は実施例1と同様のレジスト溶液を調製し、これを前記平坦化層上にスピナーで塗布して 90°C で2時間乾燥させ、厚さ $0.3 \mu\text{m}$ のレジスト膜を形成した。

【0024】次に、前記レジスト膜の所定の領域を 365 nm の単色光で露光した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの $0.5 \text{ wt}\%$ 水溶液を用いて45秒間現像し、 200°C で30分間乾燥することにより所望のパターンが形成された。この後このパターンをマスクとして、露出した平坦化層のエッチングを酸素ガスプラズマ($2.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ 、 0.06 W/cm^2)を用いて30分間行なった結果、線幅 $0.6 \mu\text{m}$ と高精度なパターンが形成された。

※ 365 nm の単色光で露光した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの $0.5 \text{ wt}\%$ 水溶液を用いて45秒間現像し、 200°C で30分間乾燥することにより所望のパターンが形成された。この後このパターンをマスクとして、露出した平坦化層のエッチングを酸素ガスプラズマ($2.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ 、 0.06 W/cm^2)を用いて30分間行なった結果、線幅 $0.6 \mu\text{m}$ と高精度なパターンが形成された。

【0025】

【化4】



【4】

実施例3

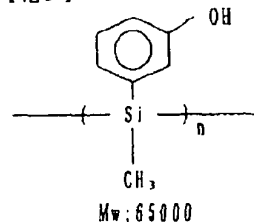
m-ブロモフェノール100 gをTHF（テトラヒドロフラン）100 gに溶かした溶液を、トリメチルシリクロライド65.2gとトリエチルアミン60gのTHF溶液（400 g）中に滴下した。滴下終了後、反応混合物を2時間還流した。続いて、窒素雰囲気中でろ別し、THFを常圧で留去した後、ヘキサンを加えて析出した塩を再度ろ別した。ろ液を濃縮後減圧蒸留（68℃/0.1 mmHg）して、m-トリメチルシリルオキシプロモベンゼンを得た。（収率95%）

次に、上記m-トリメチルシリルオキシプロモベンゼン24.5g、メチルトリクロロシラン18g、金属マグネシウム2.4 g、THF 200 gを混合し、触媒としてのヨウ素を加えた後に加熱還流した。36時間還流して不溶物をろ別した後、濃縮、減圧蒸留（105℃/0.1 mmHg）して、m-トリメチルシリルオキシフェニルメチルジクロロシランを得た。（収率35%）

次いでm-トリメチルシリルオキシフェニルメチルジクロロシラン27.9gのTHF溶液（60g）を、2.3 gの金属ナトリウムが分散されたTHF溶液（60g）中に110℃で滴下した。滴下終了後110℃で3時間反応させ、続いて室温に戻して不溶物をろ別した。さらにろ液を濃縮した後、メタノール中で攪拌することにより、ポリシランが合成された。この後、得られたポリシランのメタノール溶液をトルエン中に滴下し不溶分を乾燥して、ポリシランを精製した。（収率6.5%）係るポリシランのNMRスペクトル図を図1に示す。これにより、係るポリシランが下記構造式〔5〕で表されるような構造を有することが確認された。

【0026】

【化5】



【5】

このポリシラン20gをエチルセロソルブアセテート80g 50

に溶解してレジスト溶液を調製し、2.0 μm 、1.0 μm 、0.5 μm 、0.2 μm のボアサイズのフィルタで加圧ろ過した後、スピンナーでシリコンウェハ上にレジスト膜を形成した。続いて90℃で5分間熱処理を施した後、KTFエキシマレーザステッパ（NA:0.37）で露光（450 mJ/cm^2 ）、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの3.5 wt%水溶液で現像してパターンを形成した。この後、形成されたパターンを観察したところ、0.325 μm のラインとスペースの急峻なプロファイルを有するものであることが判った。また、このパターンをホットプレート上で加熱してその耐熱性を評価したところ、120℃までパターン形状が変形せず、良好な耐熱性を有していることが確認された。

実施例4

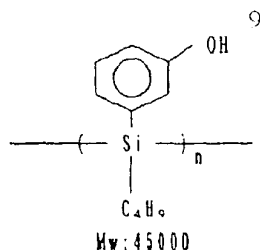
前記構造式〔5〕で表されるポリシラン（Mw:8500）30gと、アルカリ可溶性樹脂としてm-クレゾール及び3,4-キシレゾールをそれぞれ6:4のモル比で含有するMw:8500のノボラック樹脂70gをアセテートセロソルブ300 mL に溶解し、混合、攪拌してレジスト溶液を調製した。次いで、この溶液を実施例3と同様にろ過してスピンナーでシリコンウェハ上に塗布した後、100℃で5分間乾燥して厚さ1.2 μm のレジスト膜を得た。この後、水銀ランプを光源としたコンタクト露光機を用いて得られたレジスト膜を露光（230 mJ/cm^2 ）し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの0.79wt%水溶液で現像したところ、0.5 μm のラインとスペースの急峻なプロファイルを有するパターンが形成された。さらに係るパターンをホットプレート上で加熱したところ、150℃で5分間保持してもパターン形状が変形せず、良好な耐熱性を有していることが確認された。

実施例5

まず、実施例3におけるポリシランの合成法に準じて、下記構造式〔6〕で表されるポリシランを合成した（収率10%）。このポリシランについて、実施例3と同様の方法でレジスト溶液を調製し、シリコンウェハ上にレジスト膜を形成した後、熱処理、露光、現像を順次行なってパターンを形成した。この後、形成されたパターンを観察したところ、0.3 μm のラインとスペースの急峻なプロファイルを有するものであることが判った。また、このパターンをホットプレート上で加熱してその耐熱性を評価したところ、150℃までパターン形状が変形せず、良好な耐熱性を有していることが確認された。

【0027】

【化6】



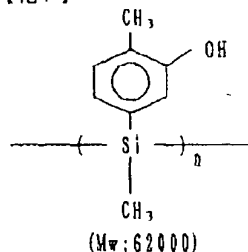
[6]

実施例6

まず、実施例3におけるポリシランの合成法に準じて、下記構造式〔7〕で表されるポリシランを合成した（収率6.5%）。このポリシランについて、実施例3と同様の方法でレジスト溶液を調製し、シリコンウェハ上にレジスト膜を形成した後、熱処理、露光、現像を順次行なってパターンを形成した。この後、形成されたパターンを観察したところ、0.325 μmのラインとスペースの急峻なプロファイルを有するものであることが判った。また、このパターンをホットプレート上で加熱してその耐熱性を評価したところ、130℃までパターン形状が変形せず、良好な耐熱性を有していることが確認された。

【0028】

【化7】



[7]

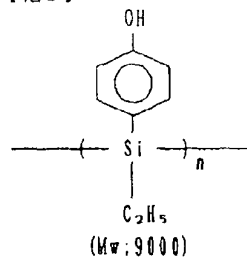
実施例7

10

まず、実施例3におけるポリシランの合成法に準じて、下記構造式〔8〕で表されるポリシランを合成した（収率6.0%）。このポリシランについて、実施例3と同様の方法でレジスト溶液を調製し、シリコンウェハ上にレジスト膜を形成した後、熱処理、露光、現像を順次行なってパターンを形成した。この後、形成されたパターンを観察したところ、0.3 μmのラインとスペースの急峻なプロファイルを有するものであることが判った。また、このパターンをホットプレート上で加熱してその耐熱性を評価したところ、130℃までパターン形状が変形せず、良好な耐熱性を有していることが確認された。

【0029】

【化8】



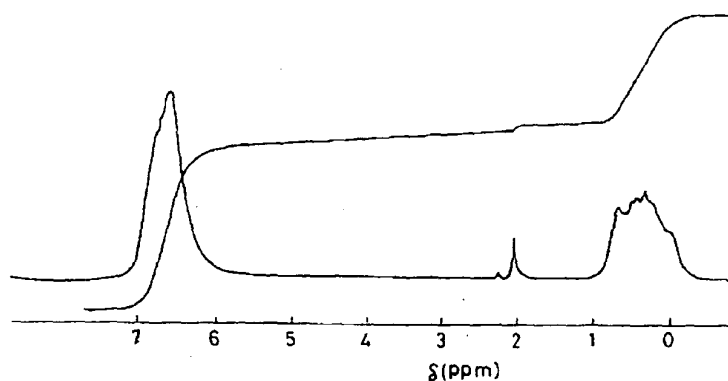
[8]

【0030】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば感光性を有するとともにドライエッチング耐性に優れ、かつアルカリ現像による微細で高精度なパターン形成が可能なレジストを実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例で合成されたポリシランのNMRスペクトル図。



【図1】

フロントページの続き

(72)発明者 平尾 明子
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会
社東芝総合研究所内